

Analiza jednog kinetičkog modela luženja boksita natrijum-hidroksidom

Ovim radom su predstavljene rezultati analize jednog pretpostavljenog modela kinetike luženja različitih tipova boksita vodenim rastvorom natrijum-hidroksida: hidrargilitnog, hidrargilitno-beminitnog, beminitnog, beminitno-diaspornog i diaspornog. Nakon određivanja energija aktivacije, postavljena je veza energije aktivacije sa strukturom pojedinih tipova boksita i izvedeni odgovarajući modeli.

Ključne riječi: boksit, kinetika, kompenzacioni efekat

1. UVOD

Pod luženjem boksita podrazumijeva se proces provođenja Al_2O_3 u rastvor u čijoj osnovi leži reakcija između hidratiranih oksida aluminijuma (sadržanih u boksitu) i NaOH, uz obrazovanje natrijum-aluminata. Radi obezbeđenja kinetičkih uslova odvijanja reakcije zadovoljavajućom brzinom, proces se odvija na povišenom pritisku i temperaturi u autoklavima.

Kinetika luženja različitih tipova boksita, u uslovima raznovrsnosti snabdijevanja i sirovina, je od primarnog značaja za svaki tehnološki postupak proizvodnje alumine (glinice).

Rezultati kinetičkih parametara luženja, pri izotermnim uslovima, u različitim vremenskim intervalima dobijeni su za boksite: hidrargilitnog, hidrargilitno-beminitnog, beminitnog, beminitno-diaspornog i diaspornog tipa. Dobijeni rezultati su prikazani u obliku zavisnosti stepena odvijanja reakcije od vremena, za različite temperature $\alpha=f(T, \tau)$ predstavljaju polaznu osnovu za kinetičku analizu procesa.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Za istraživanje kinetike luženja analizirani su uzorci navedenih tipova boksita koji su luže na njima karakterističnim temperaturama luženja i vremenu luženja. Određivanje izluženog Al_2O_3 , vršeno je standardnom analitičkom metodom JUS B.G8.512 potencijometrijskim određivanjem na elektroautomatskoj bireti EBX TITRIPOL, titracijom sa bakar-hloridom.

Boksit je lužen u laboratorijskim autoklavima zapremine 100 cm^3 . Nakon luženja boksita dobija se autoklavna pulpa, koja se sastoji iz čvrste i tečne faze. Tečna faza se odvaja od čvrste u Byhner-ovom lije

vku vakuum filtracijom, a zatim je čvrsta ispirana do neutralne reakcije, sušena na 105°C i iz nje vršena hemijska analiza. Na osnovu sadržaja aluminijum-oksida u autoklavnom mulju, a poznavajući sadržaj istog u polaznom boksitu, njihova razlika predstavlja aluminijum-oksida u rastvoru i polaznog aluminijum-oksida u boksitu predstavlja stepen reagovanja α , koji je za kinetičko ispitivanje jedan od osnovnih parametara. Luženje boksita vršeno je posmatrano za vrijeme luženja od 10min., 20min., 30min., 40min., na odgovarajućim temperaturama.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata koji su dobijeni hemijskom analizom autoklavnog mulja za navedeni boksit crtaju se kinetičke krive zavisnosti stepena izluženja Al_2O_3 od vremena luženja za različite temperature luženja, tj. $\alpha=f(\tau)$, temperature (T) je za svaku krivu konstanta (izotermni uslovi). Da bi se odredila kinetička funkcija $F(\alpha)$ [1] koristeći eksperimentalnu krivu $\alpha=f(\tau)$, u odnosu na teorijske krive svih funkcija $F(\alpha)$, gdje se može jasno videti koja eksperimentalna kriva ima položaj koji najviše odgovara kinetičkoj jednačini:

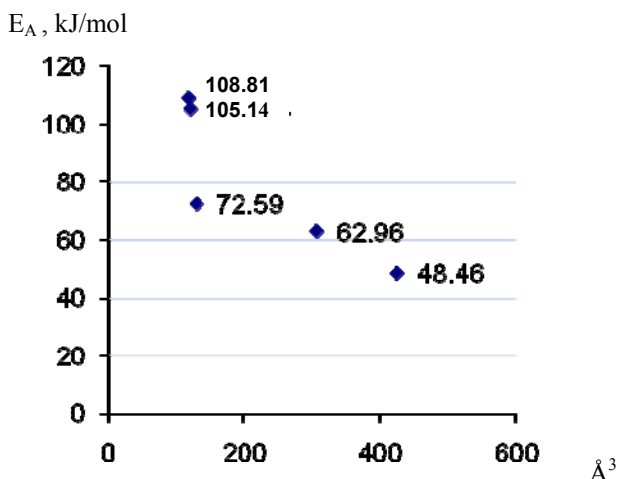
$$F1: -\ln(1-\alpha)=k \cdot \tau \quad (1)$$

Na osnovu određenog mehanizma procesa, obrada rezultata vrši se korištenjem kinetičke jednačine F_1 . Dobijeni rezultati samo linearizovanih izoterma ukazuju da je mehanizam procesa preko redukovano vremena $\tau/\tau_{0,5}$ ispravno određen.

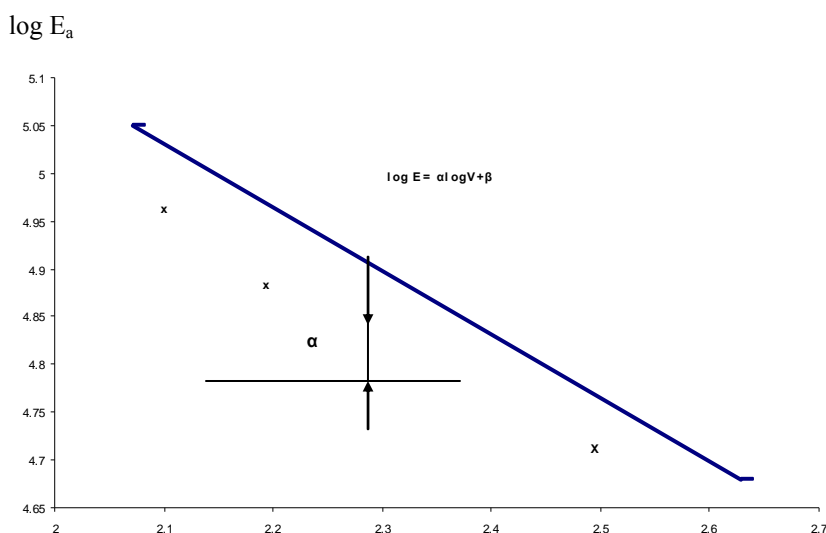
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Iz nagiba linearizovanih izoterma određuju su vrijednosti za konstante brzine procesa luženja, a nakon čega se iz Arenijusovog (Arrhenius) izraza: $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$, određuje vrijednost energije aktivacije. Ukoliko eksperimentalno dobijene vrijednosti energija aktivacije za različite mineralne forme hidratiranih aluminijevih oksida, uslovno povežemo sa zapreminom elementarne ćelije istih, dobijamo sledeći grafički rezultat na slici 1.

Adresa autora: ¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, ²Fabrika „Birač“ Zvornik, ³Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet Banja Luka, ⁴Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor



Slika 1 - Zavisnost energije aktivacije hidrargilita, bemita i diaspora od zapremine jedinične ćelije



Slika 2 - Zavisnost energije aktivacije boksita u funkciji zapremine jedinične ćelije, $\log E = f(\log V)$

Koeficijent α možemo opisati uproštenim matematičkim izrazom

$$\alpha = f(z, d, r_0, \rho_1)$$

gdje su: z - naelektrisnje jona u kristalnoj rešetki, d - međujonsko rastojanje, r_0 - jonski poluprečnik i ρ_1 - koeficijent koji zavisi od vrste, unutrašnje i površinske gustine pakovanja kristalne ćelije.

Upravo vidimo da je energija aktivacije veća ukoliko je apsolutna vrijednost energije kristalne rešetke veća, tj. potrebno je uložiti više energije za razbijanje stabilnije kristalne rešetke.

Na osnovu prethno iznesenog, moguće je koristiti jednačinu (2) približno izračunati energiju kristalne rešetke za oktaedarsku strukturu hidrargilita, koja uzima u obzir samo kulonovsko privlačenje i odbijanje više susjednih jona te odbijanje elektronskog oblaka od strane najbližih susjeda.

Očigledno je da energija aktivacije (E_a) hidratisanih oksida aluminjuma opada sa zapreminom jedinične ćelije pojedine mineralne forme, najvjerojatnije, zbog toga što je gustina pakovanja atoma u manjoj zapremini veća, pa je potrebna veće energija za razbijanje pomenute kristalne strukture. Ako istu zavisnost energije aktivacije i luženja prevedemo u logaritamsku zavisnost dobije se dijagram na slici 2:

Dakle, približno linearna zavisnost $\log E_a = f(\log V)$ se može opisati jednačinom 2.

$$\log E_a = \alpha \cdot \log V + \beta \quad (2)$$

gdje su: E_a - energija aktivacije (kJ/mol), V - zapremina kristalne ćelije (\AA^3), α - koeficijent koji zavisi od naelektrisnja jona u kristalnoj ćeliji, međujonskog naelektrisnja i jonskog poluprečnika, vrste i gustine pakovanja kristalne ćelije.

$$E_{uk} = E_p + E_s \quad (3)$$

gdje su: E_{uk} -ukupna energija molekula, E_p -energija primarnih veza, E_s -energija sekundarnih veza.

$$E_{uk} = E_l + E_\theta + E_t + E_{nb} \quad (4)$$

gdje su: E_l -energija koja zavisi od dužine veze, E_θ -energija koja zavisi od ugla veze, E_t -energija koja zavisi od torzionog ugla, E_{nb} -energija koja zavisi od elektrostatičkih odbijajućih i privlačnih sila.

Zavisnost logaritma predeksponencijalnog faktora A , u funkciji energije aktivacije boksita E_a , se takođe može opisati jednačinom (5),

$$\log A = a \cdot E_a + b \quad (5)$$

gdje su: A -predeksponencijalni faktor u Arrheniusovom izrazu, E_a -energija aktivacije koja je jednaka

prividnoj energiji aktivacije E_a^{app} i α -koeficijent koji zavisi od entropije sistema.

Ako pretpostavimo da izračunata energija aktivacije, je u stvari energija aktivacije hidratiranih aluminijskih oksida: hidrargilita, bemita i diaspora, obzirom da njihov stepen izluženja (α) i određivan. Iz ovoga proizilazi da je uticaj pratećih mineralnih formi, koje su prisutne u posmatranim boksitima, na vrijednost energije aktivacije minimalan, te da su i gibsit, bemit i diaspor u stvari samo tri polimorfne modifikacije hidratiranog aluminijskog oksida, u kojima je jon aluminijuma uvijek okružen sa šest OH grupa. Na osnovu ovih pretpostavki bi se ova zavisnost uslovno mogla povezati sa pojavom koja je poznata pod nazivom "kompenzacioni efekat" [2,3].

Kompenzacioni efekat je pojava koju je prvi primijetio Wilson [4], a kasnije su je u određenim homogenim i heterogenim reakcijama potvrdili i Constable [6]. Pojava kompenzacionog efekta se često u relacijama koje se odnose na kondukcione i difuzione procese nazivala "Mayer-Neldel pravilo" [7], zatim "kompenzaciono pravilo" ili npr. "izokinetički odnos".

Zajedničko za sve ove fenomene je linearna zavisnost predeksponencijalnog faktora A od energije aktivacije E_a , tj. kompenzacioni efekat može da se pojavi u svim reakcijama koje su temperaturno zavisne i podvrgavaju se Arenijusovom (Arrhenius) zakonu [1]. Postoje otprilike tri moguća objašnjenja kompenzacionog efekta, a to su:

- da je kompenzacioni efekat prouzrokovan razlikama u tranzicionom stanju, tj. Kompenzacioni efekat je u stvari pravi fizički efekat, jer je posljedica strukture „specija“ koje nastaju u pomenutom prelaznom stanju

Druga dva objašnjenja su pomalo i trivijalna, ali ih u svakom slučaju treba imati u vidu pri objašnjavanju fenomena kompenzacionog efekta:

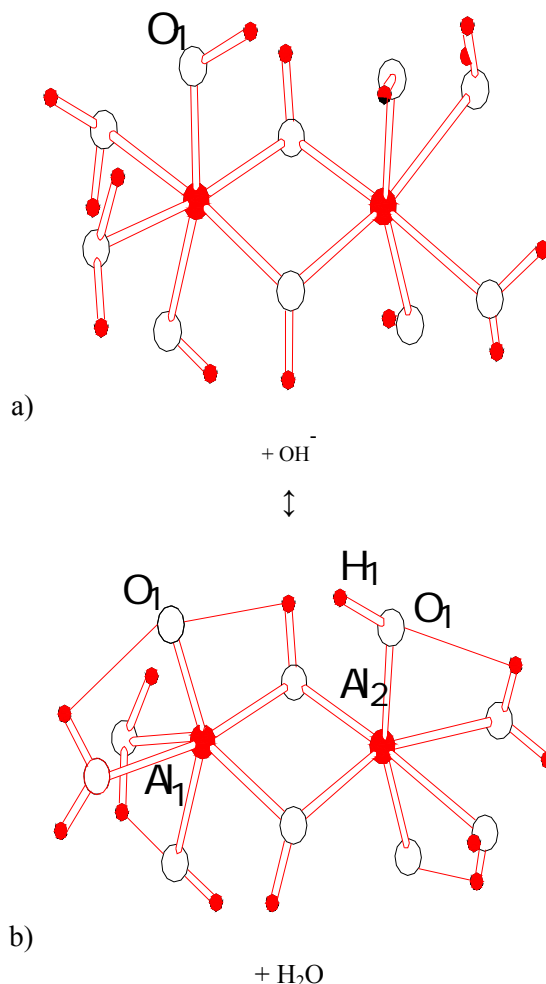
- kada se pri izračunavanju energije aktivacije izabere veoma uzak opseg posmatranih temperatura, nagib prave je veoma kolebljiv i u tom slučaju je kompenzacioni efekat statistički beznačajan,
- ukoliko empirijski kinetički izraz koji pretvara vrijednost stepena reagovanja u vrijednost konstante brzine hemijske reakcije sadrži veću grešku i još ukoliko greška zavisi od temperature tada će najvjerovatnije Arrhenius-ov dijagram pokazati prividni kompenzacioni efekat.

Sa sigurnošću, u konkretnom slučaju, može se isključiti drugo objašnjenje, vjerovatno i treće objašnjenje nije prihvatljivo, ostaje da se kompenzacioni efekat u procesu luženja hidratiranih aluminijskih oksida

da objasni putem tranzicionog stanja, tj. šematskim prikazom na slici 3.

U konkretnom slučaju pojavljuje se da vrijednost predeksponencijalnog faktora A raste sa porastom energije E_a . Ukoliko se vratimo u Arenijusovu jednačinu vidi se da sa porastom energije aktivacije opada vrijednost konstante brzine hemijske reakcije usled čega opada i sama brzina hemijske reakcije. Povećanjem energije aktivacije na smanjenje konstante brzine hemijske reakcije, čiju promjenu sistem nastoji da djelimično "kompenzuje" rastom pred-eksponencijalnog faktora A .

Sa slike 3 vidi se da će usled reakcije sa jako kaustičnim rastvorom natrijum-hidroksida i deprotonacije, otkidanja vodonikovog atoma iz strukture $\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ klastera koji se nalazi na površini doći do nastanka nove O-H vodonične veze, tj. sistem će sam reagovati u pravcu nastanka novih površinskih „specija“ (parcijalna optimizacija) koje će omogućiti nastavak reakcije na površini hidrargilita.



Slika 3 - Pretpostavljani model deprotonacija klastera $\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ a) neutralni klaster b) parcijalno optimizirani klaster na površini hidrargilita

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih ekperimentalnih rezultata i matematičkih proračuna vidljivo je da zavisnost energija aktivacije reakcije luženja (E_a) aluminjevih oksida u boksitima od zapremine jedinične kristalne ćelije (V) ukazuju da energija aktivacije opada sa veličinom zapremine jedinične kristalne ćelije, što je posljedica slabljenja energije veze sa povećanjem zapremine jedinične ćelije. Gustina pakovanja atoma u jediničnoj ćeliji raste, respektivno: hidrargilit, bemit, diaspor, čime i otpori razbijanju kristalne rešetke pri hemijskoj reakciji rastu.

Ukupnu energiju kristalne rešetke možemo predstaviti kao zbiru energija koje zavise od dužine veze, ugla veze, torzionog ugla i energije elektrostatičkih odbijajućih i privlačnih sila.

U funkciji $\log E_a = \alpha \cdot \log V + \beta$, koeficijent α je usko povezan sa naelektrisanjem jona, međujonskim rastojanjem, jonskim radijusom i koeficijentom koji zavisi od vrste, unutrašnje i površinske gustine pakovanja kristalne ćelije.

Linearnu zavisnost predeksponencijalnog faktora A od energije aktivacije hidratisanih alumijevih oksida E_a , možemo objasniti pojavom koja je u fizičkoj

hemiji poznata kao «kompenzacioni efekat». Kompenzacioni efekat je u ovom slučaju najvjerovatnije posljedica tranzicionog stanja. Sistem sam nastoji da povećanje aktivacione energije kompenzuje povećanjem predeksponencijalnog faktora i time bar djelimično kompenzuje smanjenje brzine hemijske reakcije.

5. LITERATURA

- [1] Živković, Ž., Teorija metalurških procesa, Tehnički fakultet, Bor, 1991, 212s
- [2] Benzeth, P., Palmer, D.A., et.al., Proceed. W. Geoth. Cong., Tohoku, Japan, p.2533-2537, 2000.
- [3] Bowden A.C., Jour. of Biosc., 27, 2, p.121-127, 2002.
- [4] Wilson, M.C., Galwey, K., Nature, 243, p.402-404, 1973.
- [5] Bligaard, T., Honkala, K., Logadottir, A., Nørskov, J. K., Dahl, S., Jacobsen, C. J. H., The Jour. of Phys. Chem., 107, 35, p.9325-9331, 2003.
- [6] Perušić, M., et.al., Proc. School of Ceramics, Novi Sad, Srbija, p.74-77, 2005.
- [7] Kubicki, J.D., Apitz, S.E., Amer. Mineralogist, 83, 9-10, p.1054-1066, 1998.

SUMMARY

This paper shows results of analysis of the kinetic model of different types of bauxite leaching by sodium-hydroxide. Different types of bauxite have been used: gibbsite, gibbsite-boehmite, boehmite, boehmite-diaspore and diaspor types of bauxite. After calculation of energy of activation, there has been considered correlation between energy of activation and the bauxite cell structure and derived appropriate models.

Key words: bauxite, compensation effect, kinetics.